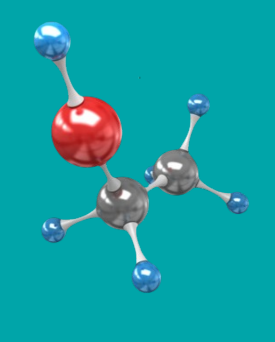


[illegible]

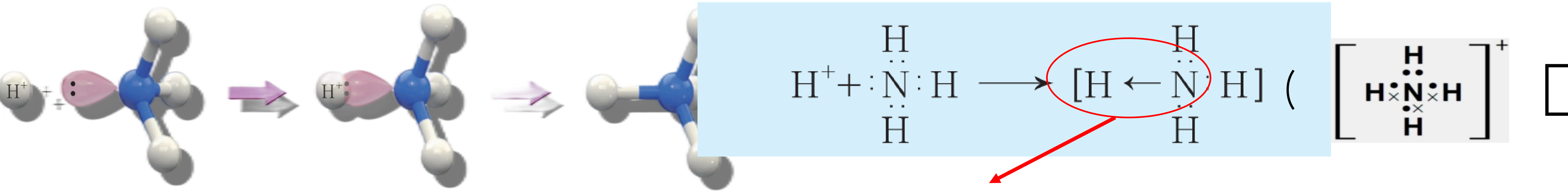
[illegible]

[illegible] 1 [illegible]

1 配位键、配合物的概念，配合物的制备 → 本节重点

2 配位化合物的成键特征 → 本节难点

【思考】依据反应 $NH_3+H^+ = NH_4^+$，讨论 NH_3 与 H^+是如何形成 NH_4^+的?



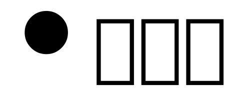
1、配位键：成键原子或离子，一方提供孤电子对，另一方提供空轨道而形成的“电子对给予—接受”键。

（**1**）与普通共价键的关系：

① 实质上是一种特殊的共价键（有饱和性和方向性）

② 形成过程不同：配位键中的共用电子对是由成键单方提供的，而其他的共价键的共用电子对是由成键双方提供的。

③ 存在：分子和离子中



$CuSO_4$ 白色

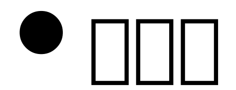
$CuCl_2\cdot 2H_2O$ 绿色

$CuBr_2$ 深褐色

$NaCl$ 白色

K_2SO_4 白色

KBr 白色



$CuSO_4$ 溶液
蓝色

$CuCl_2$ 溶液
蓝色

$CuBr_2$ 溶液
蓝色

NaCl 溶液
无色

K_2SO_4 溶液
无色

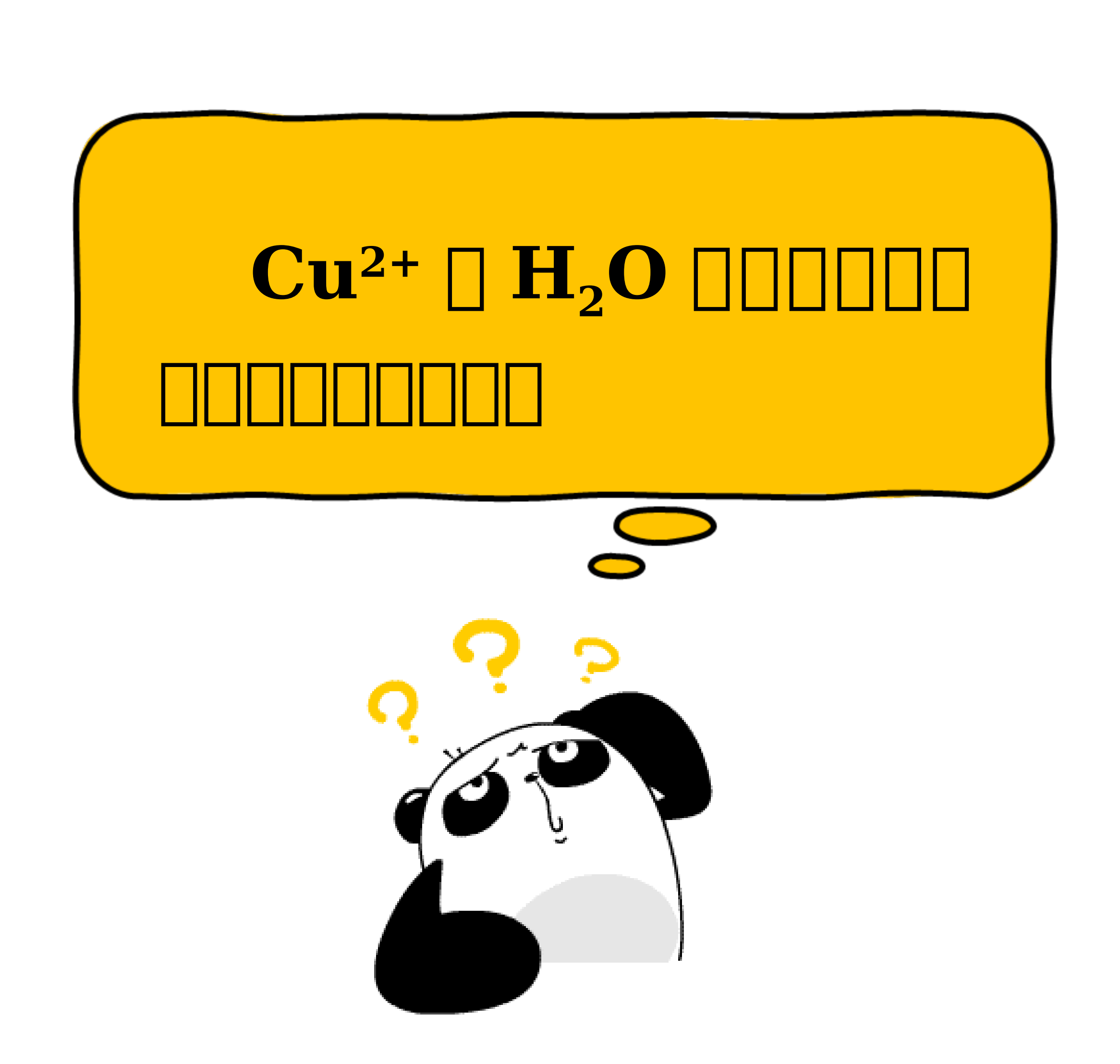
KBr 溶液
无色

● 配合物

实验探究一

下表中的少量固体溶于足量的水，观察实验现象并填写表格

固体	①$CuSO_4$ ②$CuCl_2\cdot 2H_2O$ ③$CuBr_2$ ④$NaCl$ ⑤K_2SO_4 ⑥KBr 白色 绿色 褐色 白色 白色 白色
哪些溶液呈天蓝色	
实验说明什么离子呈天蓝色，什么离子没有颜色	● 固态二价铜盐不一定显蓝色，Cu^{2+}在水溶液中常显蓝色 ● SO_4^{2-}、Cl^-、Br^-没有颜色；

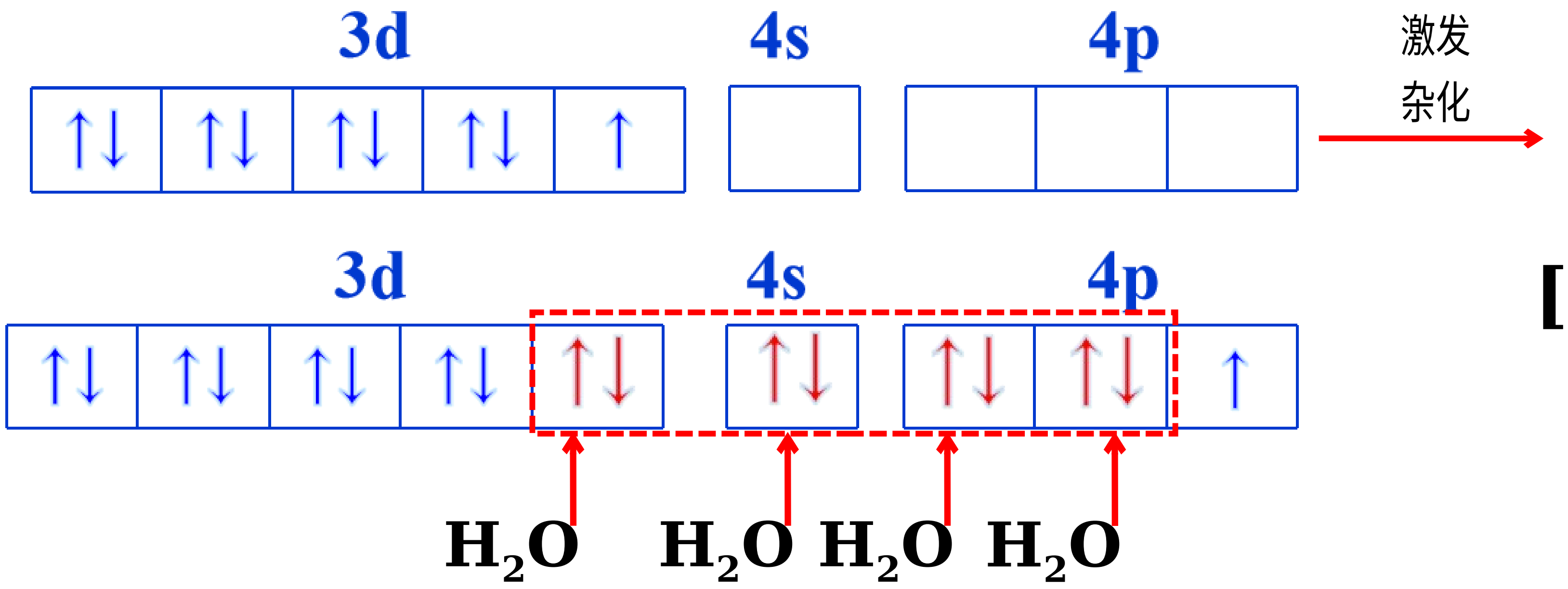

Cu^{2+} □ H_2O □□□□□□
□□□□□□□□□

【问】 Cu^{2+} 与 H_2O 间是通过什么化学键形成 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 呢?

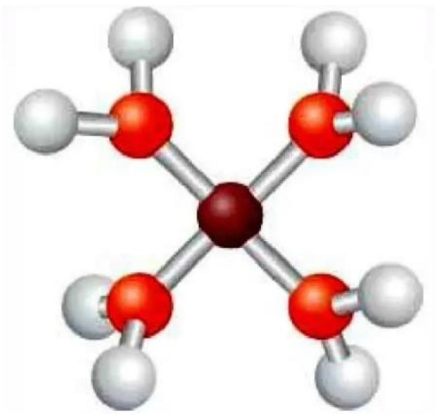
类比 NH_4^+ 的形成，推测 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 的形成。

$$Cu^{2+} + 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+}$$ （蓝色）

Cu^{2+} 的价层电子构型 $3d^9$，4s 和 4p 轨道是空的。

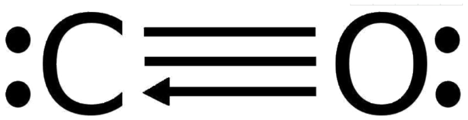


$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 平面正方形



（电子对接受体）空轨道 ← 孤电子对（电子对给予体）

配位键



【问题】配位键形成的条件?

（**2**）形成条件

一方能提供孤电子对

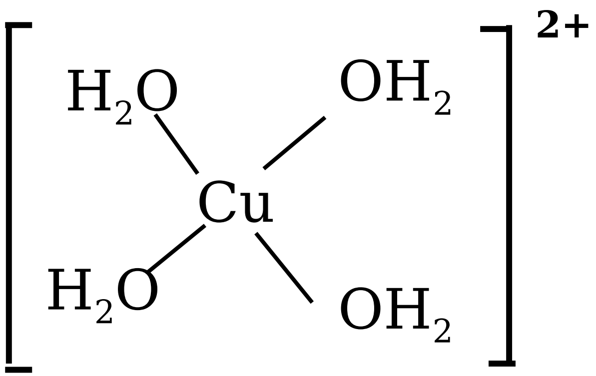
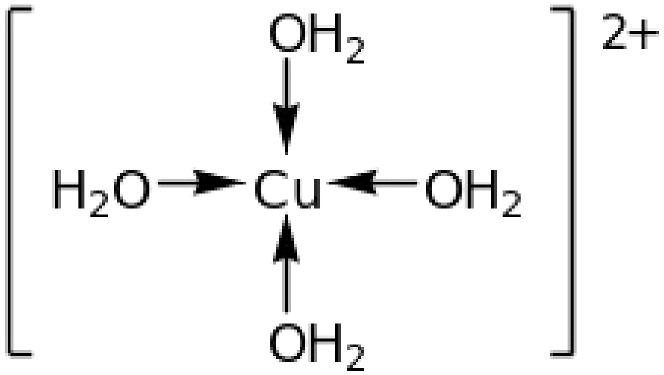
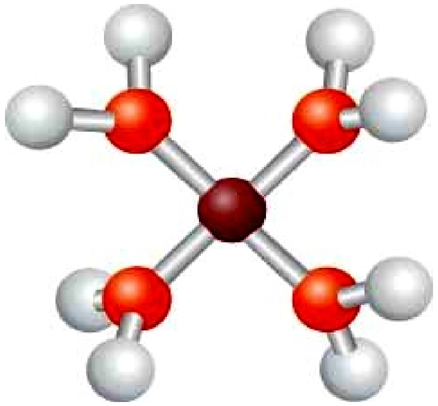
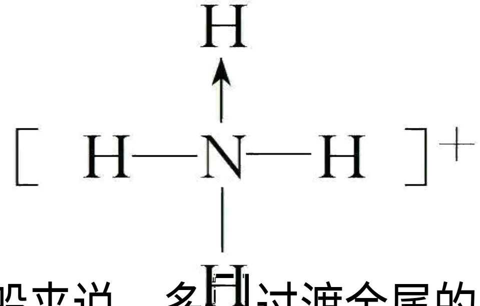
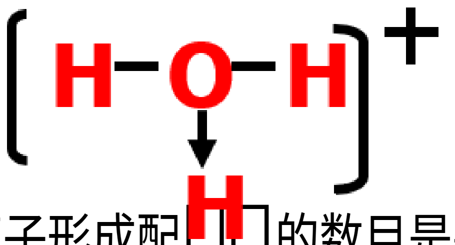
如分子有 **NH_3**、**H_2O**、**HF**、**CO** 等;

离子有 **Cl^-**、**OH^-**、**CN^-**、**SCN^-**等。

另一方能提供空轨道

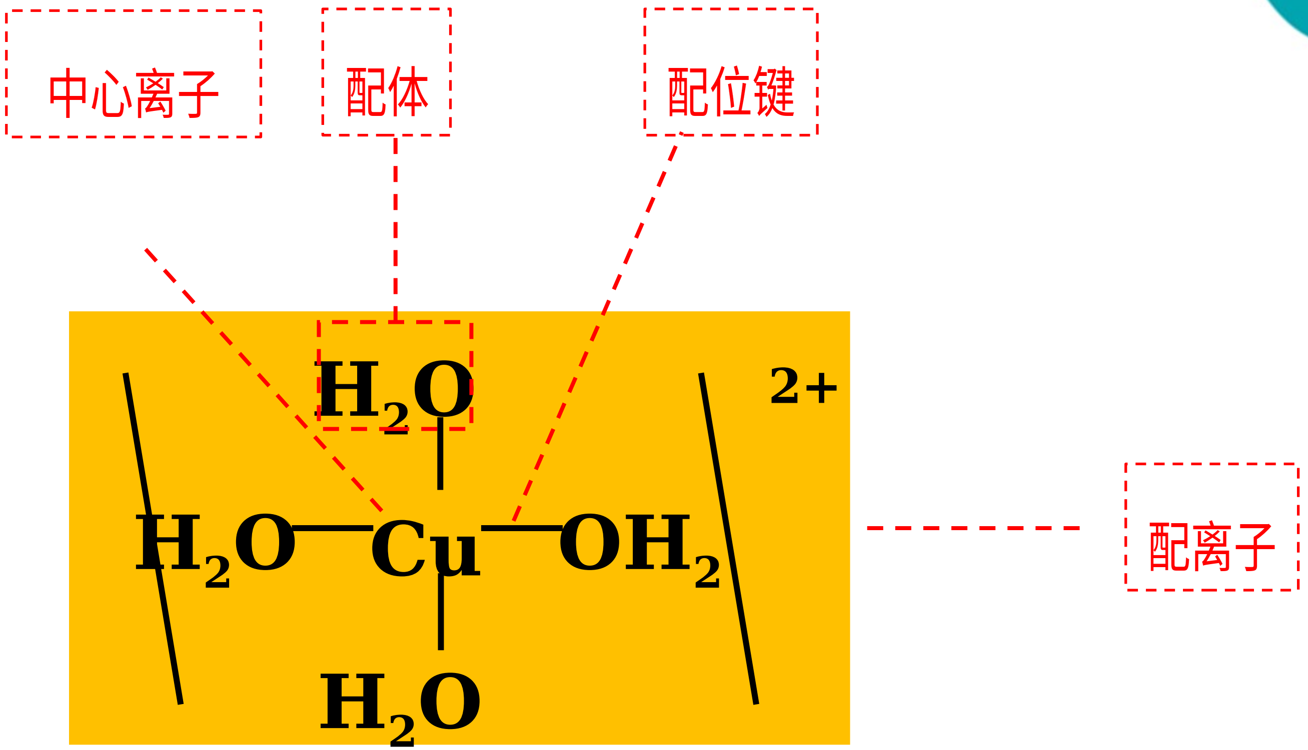
如 **Fe**、**Ni**、**Fe^{3+}**、**Cu^{2+}**、**Zn^{2+}**、**Ag^+**、**Co^{3+}**、**Cr^{3+}** 等过渡金属的原子或离子。

（**4**）表示方法：　　(**A** 提供孤电子对）**A→B**（**B** 提供空轨道）或 **A—B**

（**5**）注意一般来说，多□过渡金属的原子或离子形成配□□的数目是基本不变的，如 **Ag^+ 2** 个配位键；**Cu^{2+} 4** 个配位键等。

2、配合物



$Cu(H_2O)_4^{2+}$ 配位数＝4

（1）概念：通常把金属离子或原子（称为中心离子或原子）与某些分子或离子（称为配体）以配位键的结合形成的化合物称为配位化合物，简称配合物。

【例 1 】硫酸镍溶于氨水形成 $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ 蓝 色溶液。

①$[Ni(NH_3)_6]SO_4$ 的中心离子是 ____Ni^{2+}____，配体是 ____NH_3____ □□位数是 ____6____ 。

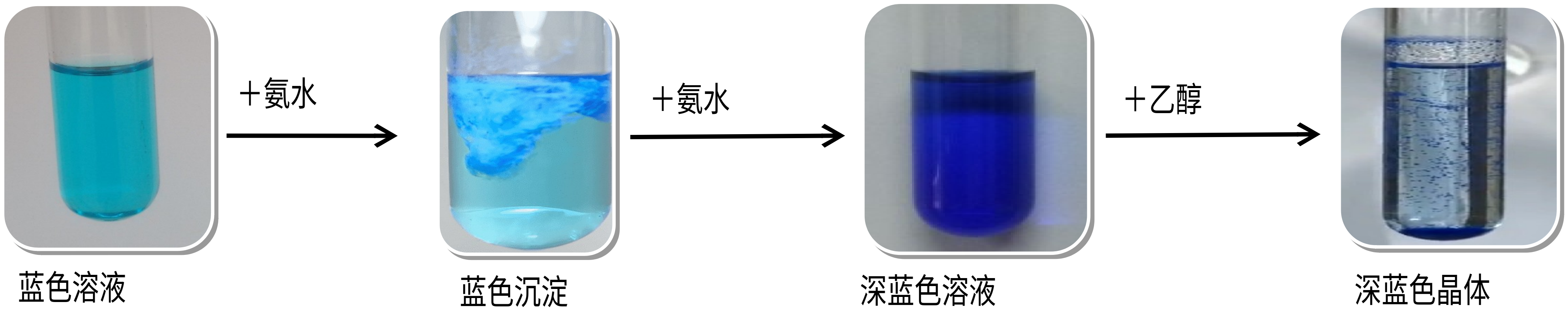
② 在 $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ 中 Ni^{2+} 与 NH_3 之间形成的化学键称为____配位键____，提供孤电子对的成键原子是____N____ 。

（2）配合物的形成—①四氨合铜离子【实验 3-3】

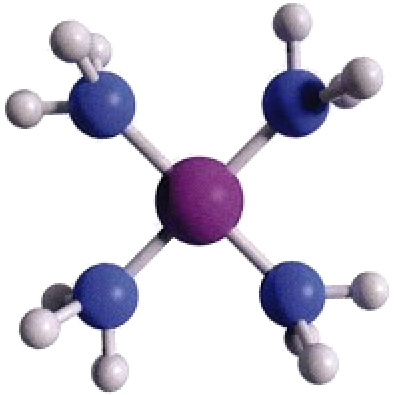
硫酸四氨合铜的形成实验

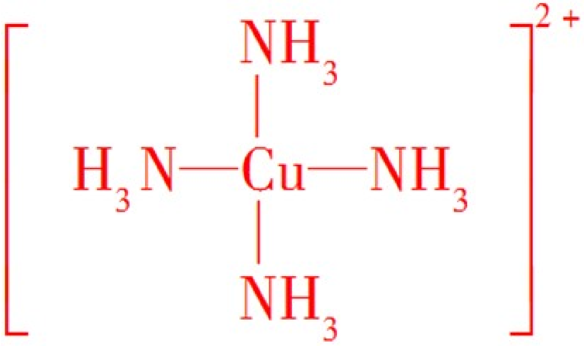
实验步骤

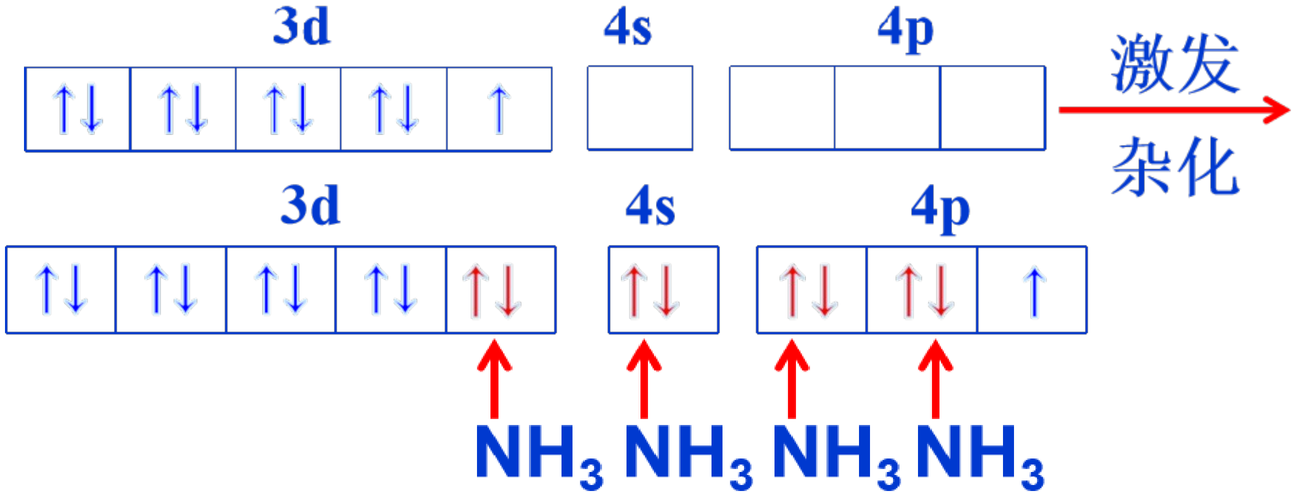
向盛有 4 mL 0.1 mol/L $CuSO_4$ 溶液的试管里滴加几滴 1 mol/L 氨水，首先形成难溶物，继续添加氨水并振荡试管，观察实验现象；再向试管中加入极性较小的溶剂（如加入 8 mL 95% 乙醇），并用玻璃棒摩擦试管壁，观察实验现象。



实验证明，无论在得到的深蓝色透明溶液中，还是在析出的深蓝色的晶体中，深蓝色都是由于存在 **$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$**，它是 **Cu^{2+}** 的另一种常见配离子，中心离子仍然是 **Cu^{2+}**，而配体是 **NH_3**，配位数为 **4**。







□2□□□□□□□—①□□□□□□□□□3-3□

□□□□□□□□□□□□□ $[Cu(H_2O)_4]^{2□}$□□□ $[Cu(NH_3)_4]^{2□}$□□

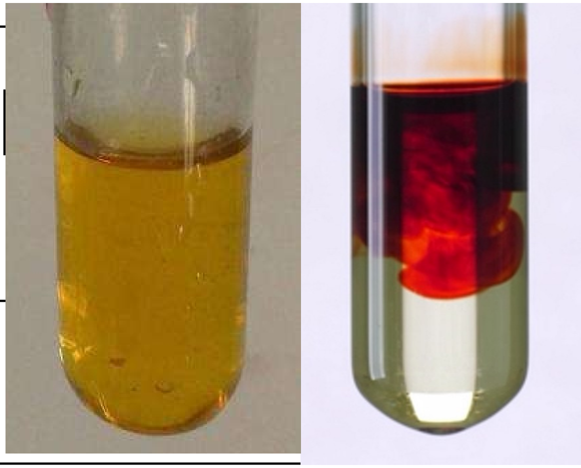
□□□□

$\left[\begin{array}{c} H_2O \\ \downarrow \\ H_2O \rightarrow Cu \leftarrow OH_2 \\ \uparrow \\ H_2O \end{array} \right]^{2+}$ □ $\left[\begin{array}{c} H_3N \\ \downarrow \\ H_3N \rightarrow Cu \leftarrow NH_3 \\ \uparrow \\ H_3N \end{array} \right]^{2+}$

H_2O □ NH_3 □□□□□□ N □ O □ N □ O □□□□□□ $Cu^{2□}$□□

□□□□

（2）配合物的形成—②铁离子与硫氰根离子反应【实验3-4】



实验操作	向盛有少量 **0.1 mol/L $FeCl_3$** 溶液（或任何含 Fe^{3+} 的 **0.1 mol/L** 硫氰化钾 **(KSCN)** 溶液。
实验现象	溶液变为血红色
实验原理	$Fe^{3+}+nSCN^{-} = [Fe(SCN)_n]^{3-n}$ n=1-6，随 SCN^{-} 的浓度而异 $Fe^{3+}+3SCN^{-} \leftrightharpoons Fe(SCN)_3$ 配位数可为 **1—6**

配合物 $Fe(SCN)_3$ 中，中心离子是 Fe^{3+}，配体是 SCN^{-}，配位数是 **3**

应用：利用硫氰化铁配离子的颜色，可鉴定溶液中存在 Fe^{3+}，又由于该离子的颜色极似血液，常被用于电影特技和魔术表演。

$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$

$Fe(SCN)^{2+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_2$

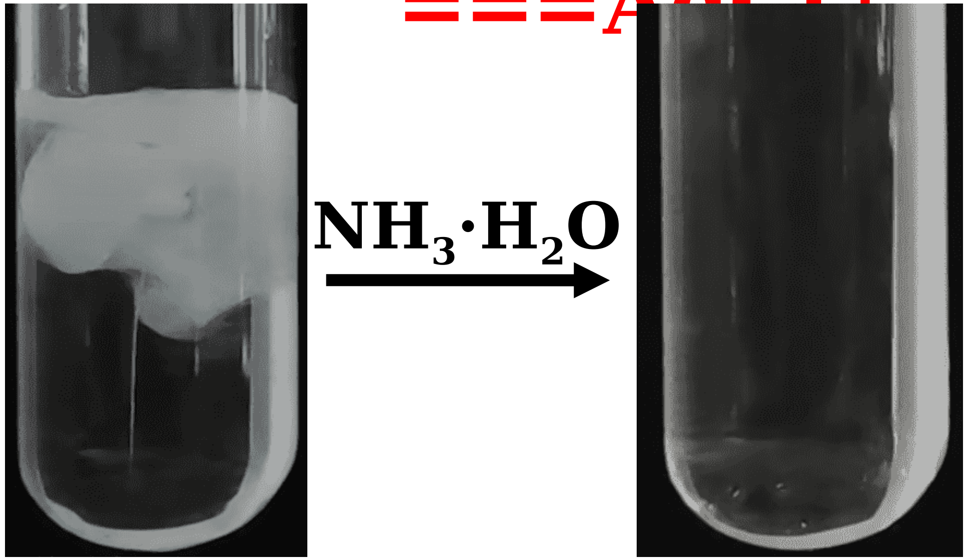
…………

$Fe(SCN)_5 + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_6$

[illegible]
(SCN^-) [illegible]
[illegible] Fe^{2+} [illegible] SCN^- [illegible]
[illegible]

（2）配合物的形成——银氨离子【实验 3-5】

实验操作	向盛有少量 0.1mol/ L NaCl 溶液的试管里滴几滴 0.1 mol/L $AgNO_3$ 溶液，产生难溶于水的白色的 AgCl 沉淀，再滴入 1molL 氨水，振荡，观察实验现象。
实验现象	先产生白色沉淀，滴加氨水后白色沉淀溶解，得澄清无色溶液。
实验原理	Ag^++Cl^- ===AgCl↓　　$AgCl+2NH_3$===



银氨溶液的配制：向 $AgNO_3$ 溶液中逐滴加稀氨水，直到最初生成的沉淀恰好溶解为止。

$Ag^+ \rightarrow AgOH\downarrow \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH$

（3）配合物的组

组成

配合物 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 的组成如图所示

中心离子　配体　配位数

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$

配离子（内界）　离子（外界）

有些配合物没有外界，如：

$Ni(CO)_4$

① 中心原子：

提供空轨道接受孤电子对的原子。中心原子一般都是带正电荷的阳离子（此时又叫中心离子），最常见的有过渡金属离子：Fe^{3+}、Ag^{+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}等。

（3）配合物的组成

组成

配合物 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 的组成如图所示：

中心离子　　配体　　配位数

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$

配离子（内界）　　离子（外界）

② 配体：

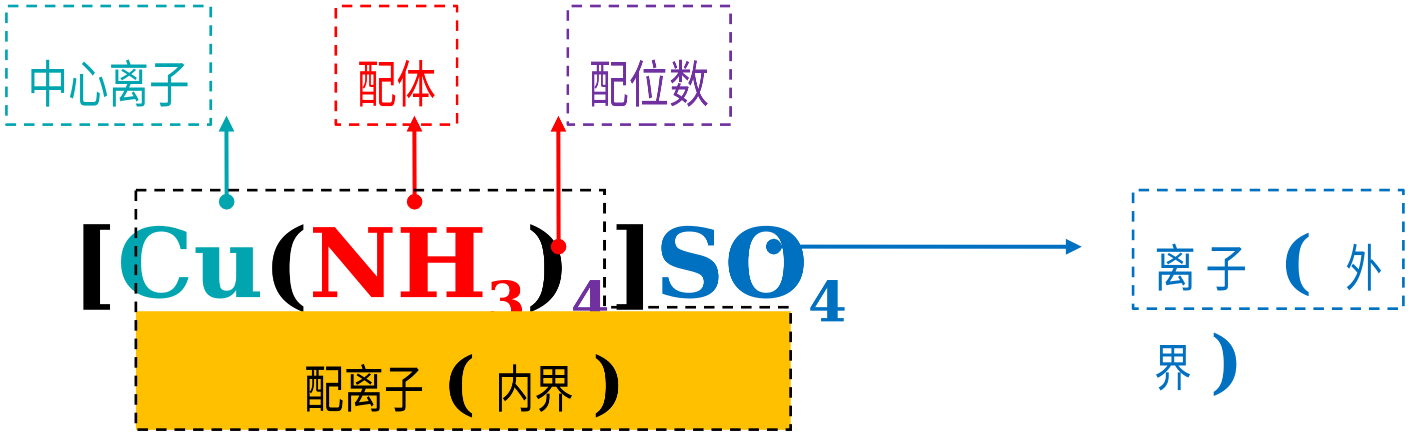
提供孤电子对的阴离子或分子，如 Cl^-、NH_3、H_2O 等。配体中直接同中心原子配位的原子叫做配位原子。配位原子必须是含有孤电子对的原子，如 NH_3 中的 N 原子，H_2O 中的 O 原子等。

● 配合物

■ 配合物

组成

配合物 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 的组成如图所示：



③ 配位数：

直接与中心原子形成的______________的数目。配位键 如 $[Fe(CN)_6]^{4-}$中 Fe^{2+}的配位数为____。 6

（4）配合物的形成对性质的影响

① 对溶解性的影响：一些难溶于水的金属氢氧化物、卤化物、氰化物，可以溶解于氨水中，或依次溶解于含过量的 OH^-、Cl^-、Br^-、I^-、CN^- 的溶液中，形成可溶性的配合物。

如：CuCl 难溶于水，可溶于氨水

② 颜色改变：某些简单离子形成配离子时，颜色会发生变化，据此可以判断是否有配离子生成。如 Fe^{3+}遇 SCN^-，溶液显红色。

③ 稳定性增强：配合物具有一定的稳定性，配合物中的配位键越强，配合物越稳定。当中心原子（离子）相同时，配合物的稳定性与配体的性质有关。

例如，血红素中的 Fe^{2+}与 CO 分子形成的配位键比 Fe^{2+}与 O_2 分子形成的配位键强，因此血红素中的 Fe^{2+}与 CO 分子结合后，就很难再与 O_2 分子结合，血红素失去输送氧气的功能，从而导致人体 CO 中毒。

【例 1】下列化合物属于配合物的是（　　　　）　C

A. $Cu_2(OH)_2SO_4$　　　　B. NH_4Cl

C. $[Zn(NH_3)_4]SO_4$　　D. $KAl(SO_4)_2$

【例 2】 0.01 mol 氯化铬 ($CrCl_3·6H_2O$) 在水溶液中用过量的 $AgNO_3$ 处理，产生 0.01 mol AgCl 沉淀，此氯化铬最可能是（　　　　）　C

A. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

B. $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2·H_2O$

C. $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl·2H_2O$

D. $[Cr(H_2O)_3Cl_3]·3H_2O$

配位化学之父

维尔纳·冯·西门子
(Ernst Werner von Siemens) 1893年，瑞士化学家维尔纳总结了前人 (法国化学家塔萨厄尔) 的理论，首次提出了现代的配位键、配位数和配位化合物结构等一系列基本概念，成功解释了很多配合物的电导性质、异构现象及磁性。自此，配位化学才有了本质上的发展。维尔纳也被称为“配位化学之父”，并因此获得了 1913 年的诺贝尔化学奖。

1．下列化合物中同时含有离子键、共价键、配位键的是

A．Na_2O_2

B．KOH

C．NH_4NO_3

D．H_2O

【答案】C

【详解】A 项，Na_2O_2 中含离子键和非极性共价键；B 项，KOH 中含离子键和极性共价键；C 项，NH_4NO_3 中含离子键、配位键和极性共价键；D 项，H_2O 中含极性共价键。

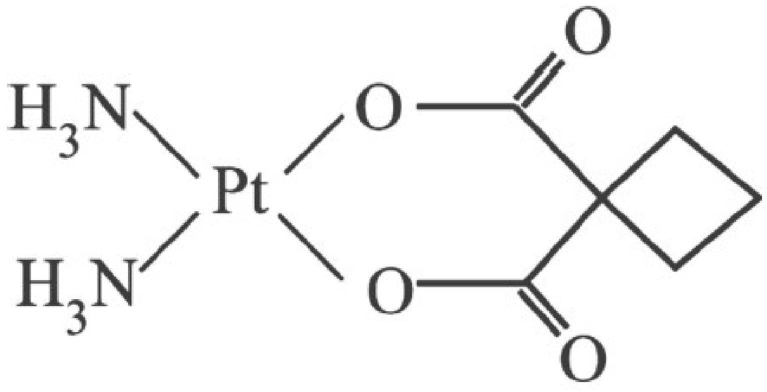
2．碳铂（结构简式如图）是一种广谱抗癌药物。下列关于碳铂的说法错误的是

A．中心原子的配位数为 4

B． sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子数之比为 2:1

C．分子中 σ 键与 π 键的数目之比为 10:1

D．分子中含有极性键、非极性键和配位键



【答案】C

【详解】A．根据碳铂的结构简式，中心原子铂周围形成了 4 个配位键，其配位数为 4， A 正确；

B．分子中碳氧双键所在的碳原子为 sp^2 杂化，其余 4 个碳原子为 sp^3 杂化，则 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子数之比为 2:1， B 正确；

C．根据碳铂的结构简式，结合双键为一个 σ 键与一个 π 键，单键为 σ 键，故分子中， 6 个 C-H 、6 个 C-C 、2 个 C-O 、2 个 Pt-O 、2 个 Pt-N 、6 个 N-H ，以及 2 个碳氧双键中含有的 2 个 σ 键，总共 26 个 σ 键，只有碳氧双键中含有 2 个 π 键，则分子中 σ 键与 π 键的数目之比为 26:2=13:1， C 错误；

D．分子中含有的 C-H 、C-O 、N-H 之间为极性键， C-C 之间为非极性键， Pt-O 、Pt-N 之间为配位键， D 正确；

故选 C 。

3□□□□□□□□□□□□□□□□

A□ **B□**

C□ **D□**

□□□□**A**

□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□

□□□□**A**□ $Ag(NH_3)_2OH$□$[Ag(NH_3)_2]^+$□ **OH^-**□□□$[Ag(NH_3)_2]^+$□□□ **$H_3N \rightarrow Ag$**

□□□□□**A**□□□□□

B□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□**B**□□□□□□

C□ $Na[Al(OH)_4]$□□□□□□□□**C**□□□□□□

D□ $B(OH)_3$□□□□□□□□□□□□□□□□□□□**D**□□□□□□

□□ **A**□

4□□□□□□□□□□□ $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$ □□□□□□ $\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$ □□□□□

□□□□□□□□(Jahn—Teller)□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□

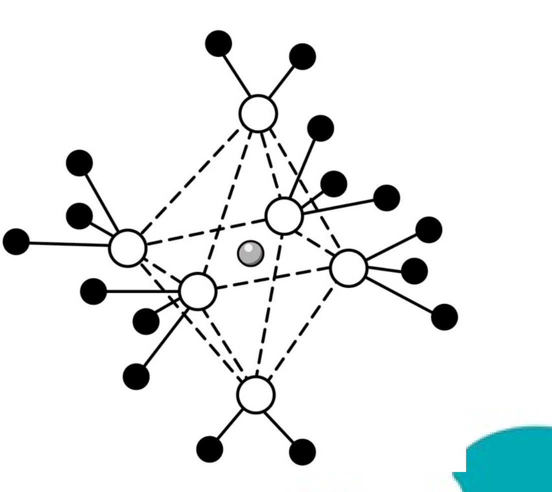
□□□□□□□□□□□

A□ Cu□□□□□ 6

B□□□□□□□ H_2O

C□□□□□□□□□□□□

D□ $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$ □ Cu□ sp^3□□



□□□□D

□□□□A□□□□□□Cu□□□□□ 6□A□□□

B□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□ H_2O□B□□□

C□□□□□ 4□ N□ 2□ O□□□□□□□□C□□□

D□ $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$ □ Cu□ dsp^2□□□D□□□

□□ D□

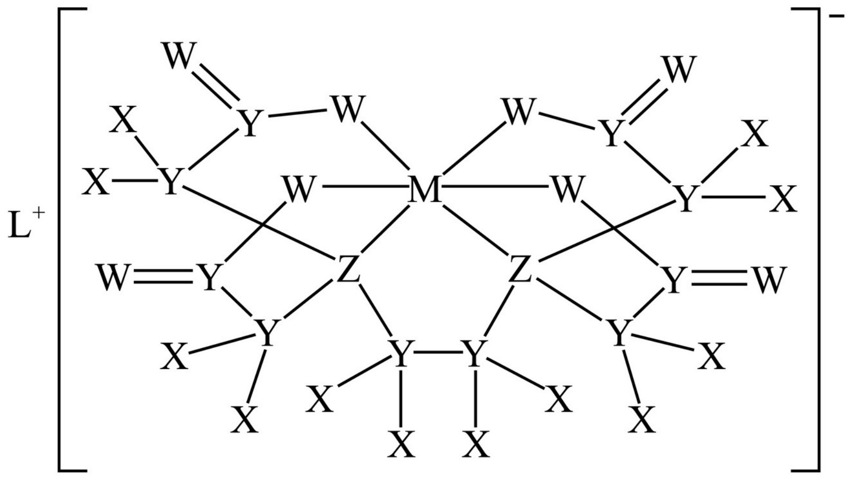
5．一种新型补血药剂的结构如下图所示：其中 X、Y、Z、W、L 是原子序数依次增大的短周期主族元素，Y、Z、W 相邻，X 与 L 同主族，基态 M^{3+} 中未成对电子数等于 5。下列说法正确的是

A．X 与 Z 形成的化合物不可能含非极性共价键

B．Y、Z、W、L 的原子半径排序：L>W>Z>Y

C．M^{3+} 的配位数为 6

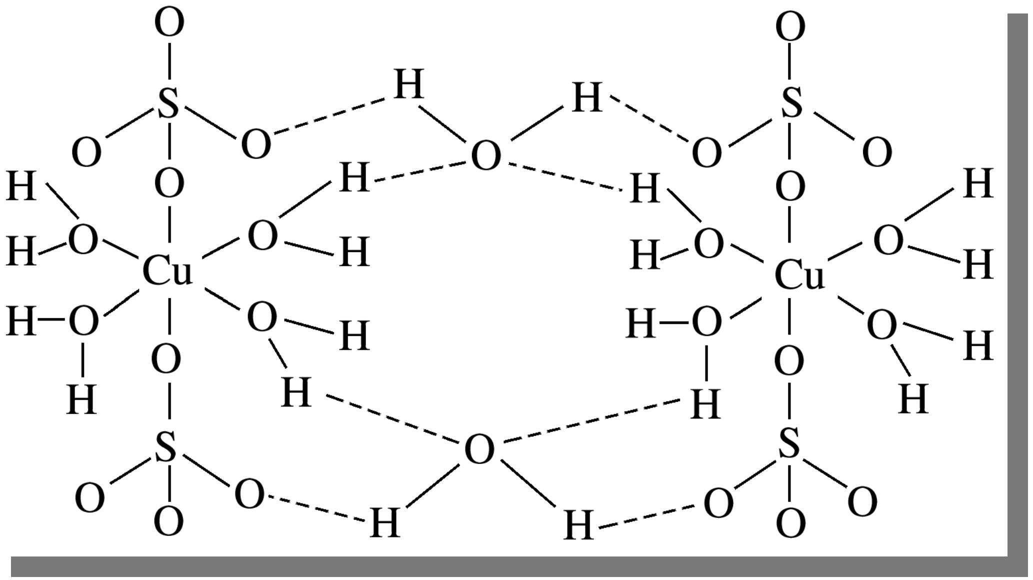
D．简单气态氢化物键角：$WX_2>ZX_3$



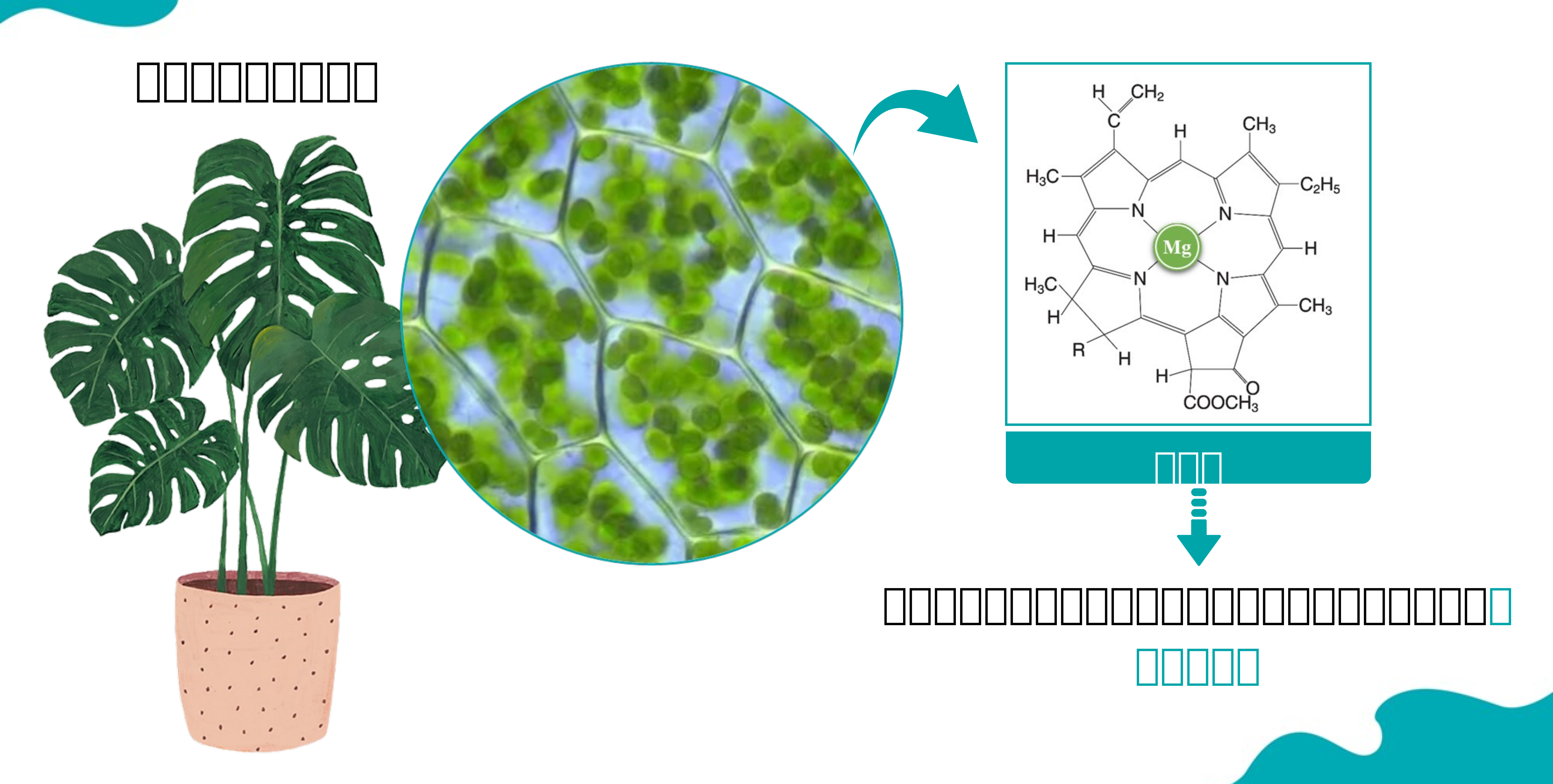
无水 $CuSO_4$ 固体是白色的，但 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 晶体却是蓝色的，为什么呢?

天蓝色

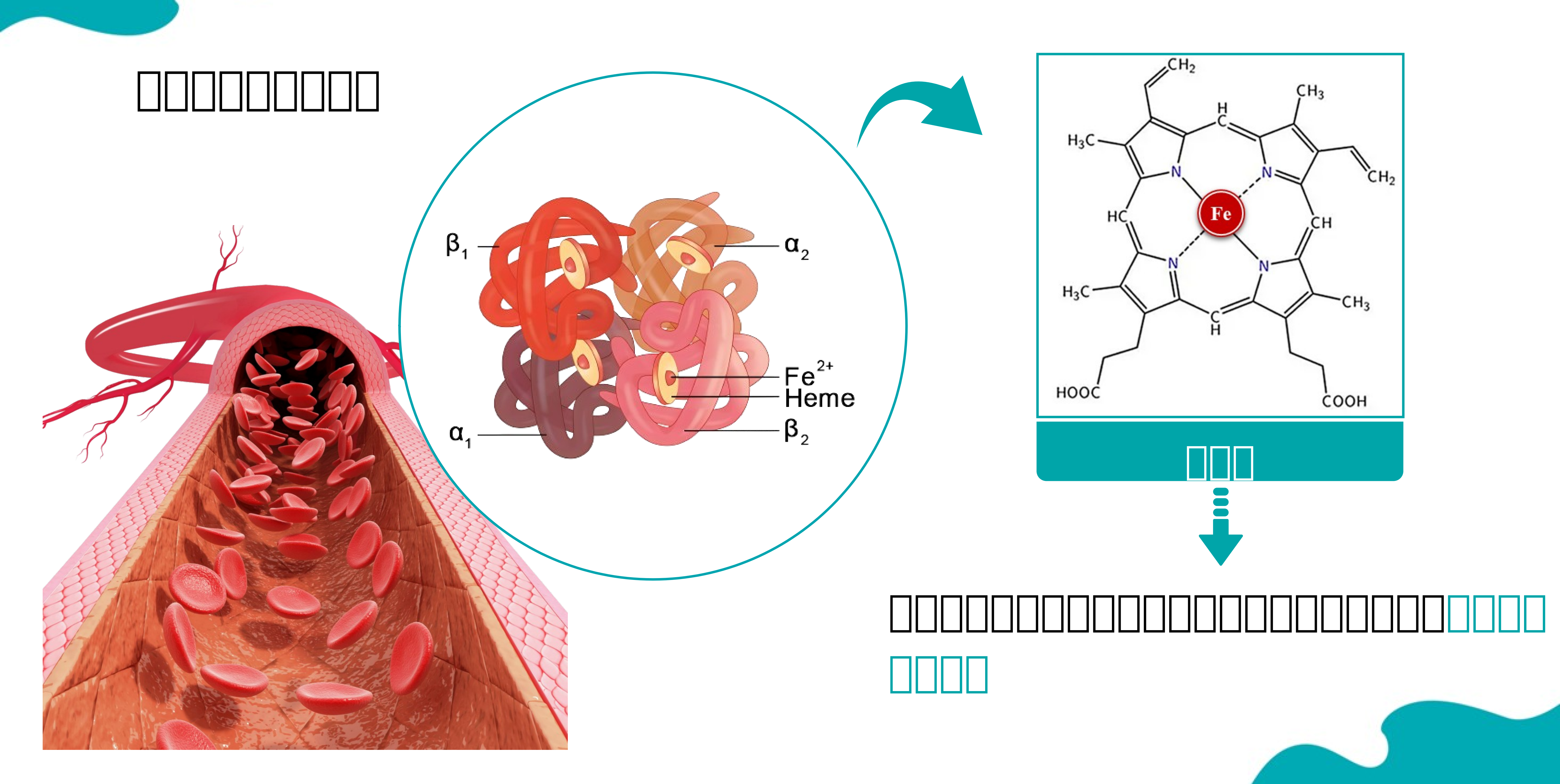
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$



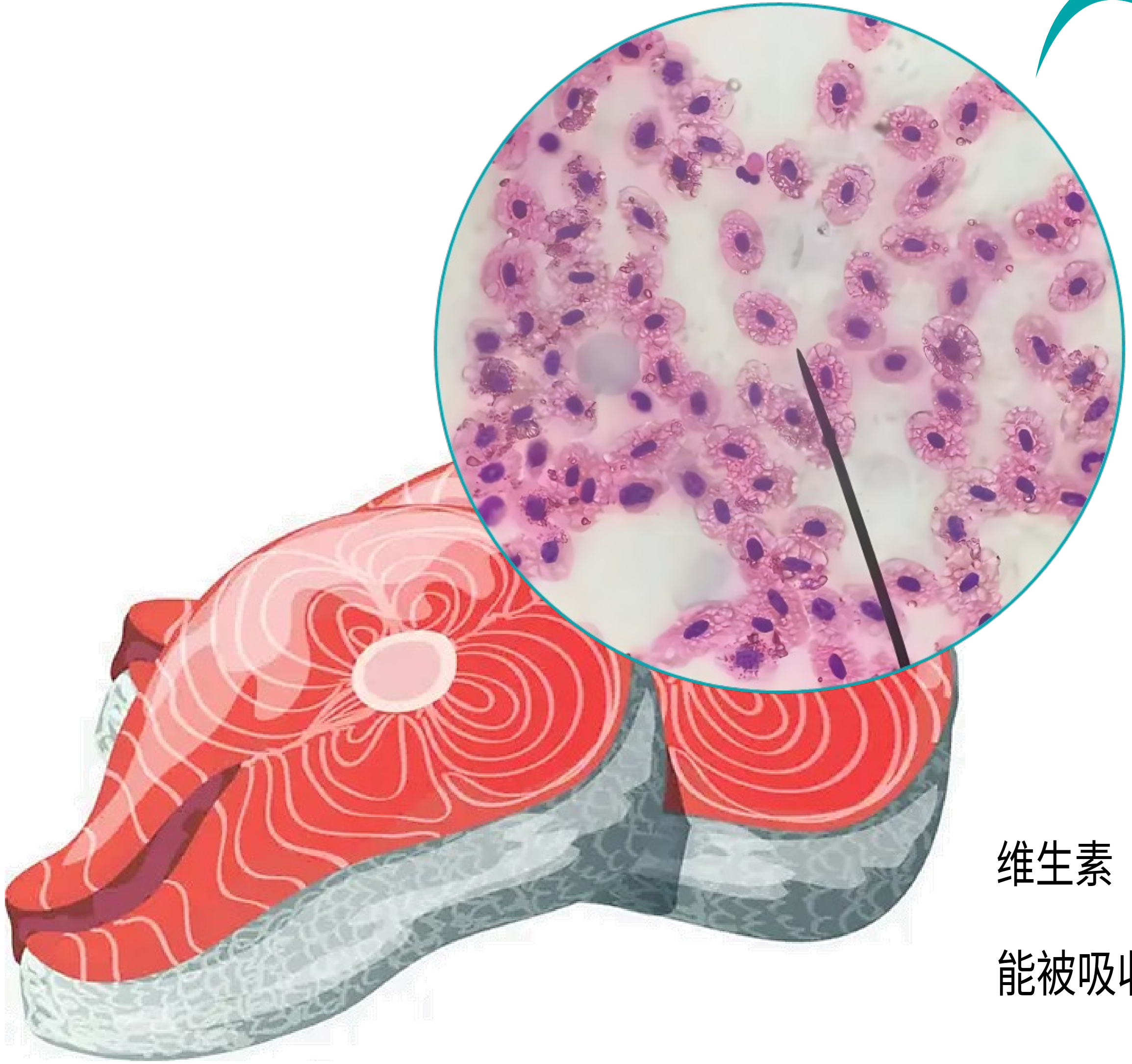
胆矾 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 可写 $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

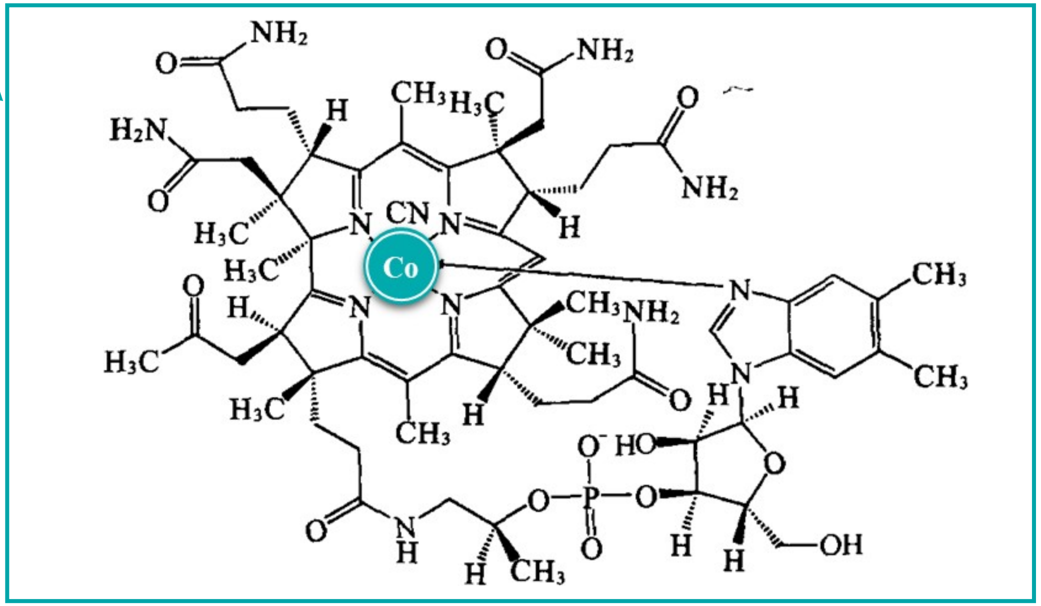


H
CH2
C
H
CH3
H3C
C2H5
N
N
H
Mg
H
H3C
N
N
CH3
H
R
H
H
O
COOCH3


β1
α2
Fe2+
Heme
α1
β2
CH2
CH3
H
H3C
N
CH2
Fe
HC
CH
N
H3C
CH3
C
H
HOOC
COOH

生活中常见的配合物





维生素 B_{12}

维生素 B_{12}（含钴的配合物）是一种需要肠道分泌物帮助才能被吸收的维生素

【答案】C

【分析】由基态 M^{3+} 中未成对电子数等于 5 可知，M^{3+} 为 Fe^{3+}，由结构图可知，L 为 Na，由 X 与 L 同主族知，X 为 H，Y 能形成 4 个共价键，W 能形成 2 个共价键，故 Y 为 C，W 为 O，Y、Z、W 相邻，则 Z 为 N，据此回答。

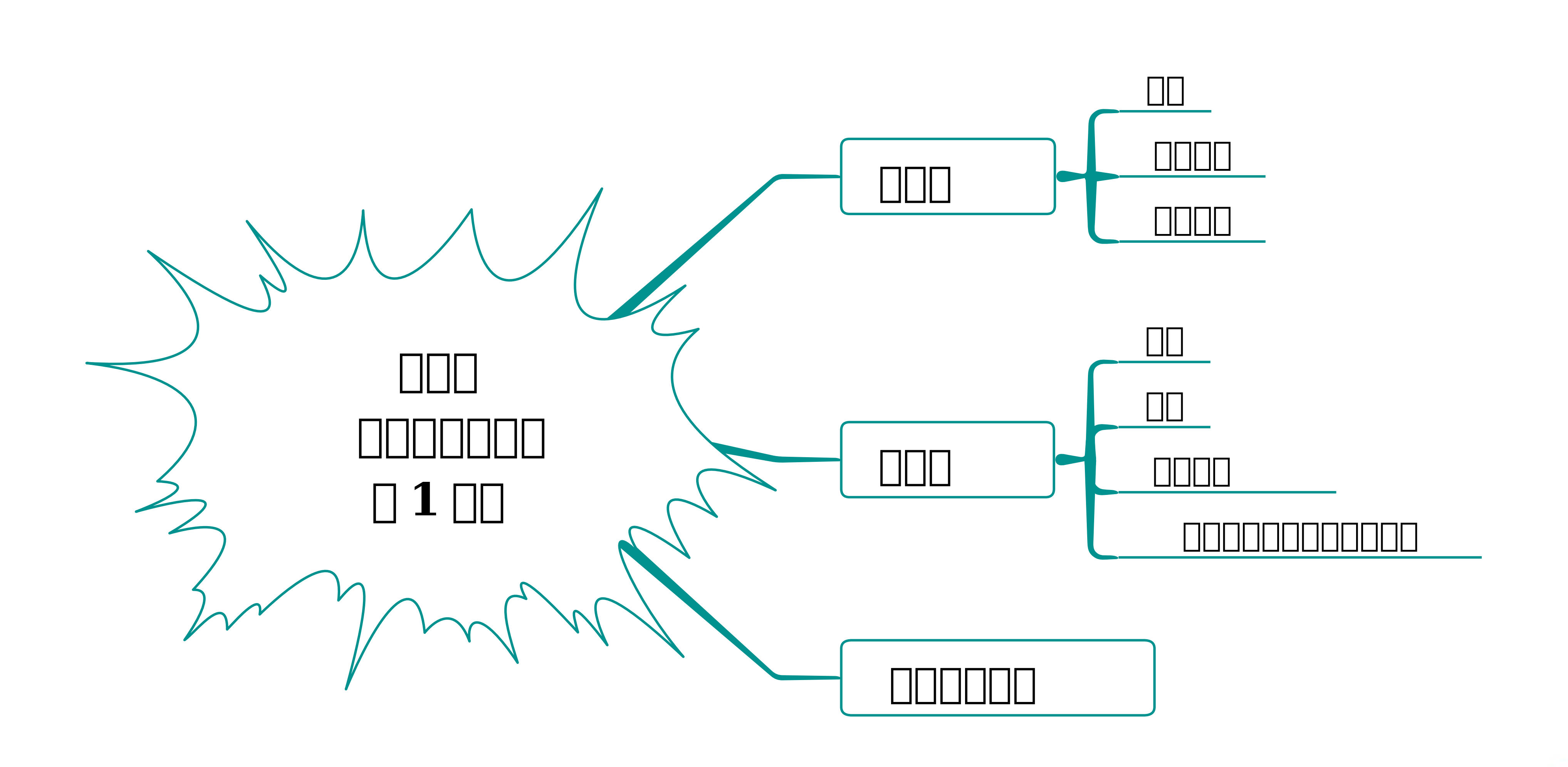
【详解】A．X 与 Z 形成的化合物中 $H_2N\text{-}NH_2$ 中含有非极性共价键，A 错误；

B．Y、Z、W、L 的原子半径排序：L>Y>Z>W，B 错误；

C．由图知，M^{3+} 的配位数为 6，C 正确；

D．W、Z 与 X 形成的简单气态氢化物分别为 H_2O、NH_3 均为 sp^3 杂化，但是 H_2O 含有两个孤电子对，而 NH_3 只含 1 个孤电子对，孤电子对数越多，孤电子对与成键电子对之间的排斥力越大，故键角：$ZX_3>WX_2$，D 错误；

故选 C 。



同步精品课堂
www.zxxk.com

THANKS